

Исследование наноструктуры титана, деформированного при низких температурах

И.С. Брауде, Н.Н. Гальцов, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: braude@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 25 июля 2011 г., после переработки 30 августа 2011 г.

С помощью криомеханической обработки и отжига получен объемный титан с размером зерна от нанометровых до субмикронных значений. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции проведено исследование наноструктуры, определяющей необычные механические свойства нового материала. Результаты сравнительного изучения структур, сформированных деформированием при температурах близких к температуре жидкого азота и комнатной при различной активности скольжения и двойникования, показали, что большая степень измельчения зерна при криодеформации обусловлена механическим двойникованием. При этом двойникование, генерируя в результате фрагментации зерен множество различных ориентаций, приводит к увеличению числа рефлексов на дифрактограммах, обеспечивая структуре/текстуре рандомизирующий характер. Получены данные о средних размерах области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов и величинах средних микродеформаций $\Delta\epsilon$. Предполагается, что более низкие величины микродеформаций $\Delta\epsilon$ после криопротекции обусловлены активизирующимися в результате отогрева до комнатной температуры процессами отжига. Показано, что присутствующая в наноструктурном титане рентгеноаморфная фаза не является истинно аморфной, а отвечает ОКР с размерами $d \lesssim 15$ нм.

За допомогою кріомеханічної обробки та відпалу, одержано об'ємний титан з розміром зерна від нанометрових до субмікронних значень. Методами електронної мікроскопії і рентгенівської дифракції виконано дослідження наноструктури, яка визначає незвичайні механічні властивості нового матеріалу. Результати порівняльного вивчення структур, що сформувалися в результаті деформування при температурах близьких до температури рідкого азоту і кімнатній в умовах різної активності ковзання і двійникування, показали, що більший ступінь подрібнення зерна при кріодеформації зумовлений механічним двійникуванням. При цьому двійникування, генеруючи в результаті фрагментації зерен велику кількість різних орієнтацій, призводить до збільшення кількості рефлексів на дифрактограмах, надаючи структурі/текстурі рандомізуючий характер. Одержано дані про середні розміри області когерентного розсіювання (ОКР) у кристалітах і величини середніх мікродеформацій $\Delta\epsilon$. Припускається, що більш низькі значення мікродеформацій $\Delta\epsilon$ після кріовальцювання зумовлені процесами відпочинку, що активізуються внаслідок відігрівання до кімнатної температури. Показано, що присутня в наноструктурному титані рентгеноаморфна фаза не є дійсно аморфною, а відповідає ОКР з розмірами $d \lesssim 15$ нм.

PACS: **61.46.-w** Структура наноматеріалів;
61.72.Mm Границы зерен и двойников;
81.07.-b Наноматеріали и структури: синтез и определение характеристик;
81.40.-z Обработка материалов и ее влияние на микроструктуру, наноструктуру и свойства.

Ключевые слова: нанокристаллическая структура, титан, двойникование, криомеханическая обработка, электронная микроскопия, рентгенография.

1. Введение

Исследование деформационной микроструктуры металлов и сплавов с субмикронным и нанометровым размером зерна представляет значительный интерес как

для понимания их уникальных физических, механических и химических свойств [1–4], так и дальнейшего развития технологий получения. Известные методы получения объемных наноструктурных металлических

материалов обычно базируются на использовании интенсивных пластических деформаций (ИПД). Наиболее распространенные из них — равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением, которые выполняются, как правило, при повышенных температурах. Деформирование в этих условиях приводит к динамическому возврату, который препятствует процессу эффективного измельчения зерна. Минимальный средний размер зерна \bar{d} , достигаемый при РКУП в чистых металлах, в частности в нелегированном титане, составляет $\bar{d} \approx 250$ нм. В то же время наиболее существенное изменение свойств имеет место при более малых размерах зерен ($\bar{d} \lesssim 100$ нм). Отсутствие до недавнего времени соответствующих технологий получения объемных металлических материалов с зерном нанометровых размеров препятствовало изучению свойств материалов этого класса. Недавно для формирования зерна нанометрового размера был предложен метод криомеханической обработки, применив который впервые был получен объемный титан со средним размером зерна $\bar{d} \approx 35$ нм [5]. Фундаментальной основой метода является склонность титана к механическому двойникованию, которое является важной модой его пластической деформации при низких температурах [6].

В работах [7–9] подробно изучена эволюция деформационных субструктур в титане технической чистоты, деформированном растяжением в области температур $T = 4,2\text{--}293$ К при степенях деформации $\varepsilon \lesssim 0,4$ и при различной последовательности смены температуры деформации. Одним из выводов этих исследований было обнаружение пороговых температур, разделяющих диапазоны существования характерных субструктур. Например, полосы переориентации, состоящие из упорядоченных рядов краевых дислокаций типа $\langle a \rangle$, никогда не наблюдаются при температурах $T \lesssim 160$ К, тогда как при комнатной температуре не формируются развитые двойниковые субструктуры: в зернах присутствуют лишь первичные двойники. С понижением температуры происходит постепенное «вымораживание» скольжения и активизация двойникования. Ниже ≈ 150 К роль двойникования, как дополнительной моды пластической деформации, становится доминирующей. Двойникование оказывается ответственным не только за наблюдаемое повышение низкотемпературной пластичности. Возникающая в процессе деформации большая объемная доля двойников приводит также к весьма существенному измельчению зерна и увеличению скорости деформационного упрочнения [10,11].

Очевидно, что характер микроструктур/текстуры, формирующихся в металлах при различных температурных условиях деформирования, будет определяться действующими в них деформационными модами — системами скольжения и двойникования. В настоящей работе сравнительные структурные исследования с использованием двух взаимодополняющих методов —

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции — выполнены при изучении титана технической чистоты, деформированного при различной активности скольжения и двойникования. Деформация производилась прокаткой при температуре, близкой к температуре жидкого азота, и при комнатной температуре. Целью исследования являлось выяснение роли механического двойникования как преимущественной низкотемпературной моды деформации [6] в формировании объемного структурного состояния титана с нанометровым размером зерна, а также влияния его активности на параметры деформационной структуры.

2. Объект и методика исследования

Титан технической чистоты ВТ1-0 в виде промышленно изготовленного листа толщиной 4 мм с содержанием основных примесей (масс. %): 0,06 (Fe); 0,1 (O); 0,01 (N); 0,01 (C); 0,002 (H) использовали в качестве исходного материала. Средний размер зерна в состоянии поставки составлял $\bar{d} \approx 10$ мкм. Деформационная структура с нанометровым размером зерна была получена прокаткой полосы шириной 20 мм при температуре, близкой к температуре жидкого азота ($T \approx 110$ К). Для сравнительного изучения деформационных структур другая полоса подвергалась холодной прокатке при комнатной температуре. Конечная величина истинной деформации ε , определяемая как $\varepsilon = \ln(t/t_0)$, где t_0 и t — начальная и конечная толщины прокатываемой пластины, варьировалась от $\varepsilon = 1,4$ до 2,4. Ряд образцов после криопротекции подвергали отжигу при температурах 525, 725 и 945 К в течение 45 мин в вакууме $7 \cdot 10^{-3}$ Па.

Съемку дифрактограмм производили на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода с никелевым фильтром при комнатной температуре сканированием по схеме θ -2 θ с использованием коллимационных щелей. Интенсивность рассеяния регистрировали в интервале углов $4^\circ < 2\theta < 140^\circ$ в непрерывном режиме с автоматической записью на компьютере. Образцы снимали в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Параметры структуры оценивали путем анализа интенсивностей, формы профилей и ширины дифракционных отражений согласно [12].

Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов L и уровня микродеформаций $\Delta\varepsilon$ выполняли методом аппроксимации по уширению дифракционных максимумов. Для этого были построены графики Холла с использованием квадратичной функции Коши или Гаусса для описания формы профиля линии. Инструментальное уширение учитывали путем съемки эталонного образца (крупнокристаллического алюминия). Проведен также анализ изменения полуширины для всех брэгговских отражений. Измерения параметров решетки проводили по восьми отраже-

ниям, используя метод наименьших квадратов. Отметим, что при рентгеновских исследованиях поверхность образцов подвергалась только механической обработке.

Образцы для ПЭМ исследований вырезали с использованием электроискровой резки и шлифовали на полировальной бумаге до толщины $\approx 0,25$ мм. Дальнейшее утонение до появления отверстия производилось в охлажденном до 233 К электролите на основе хлорной кислоты, растворенной в бутиловом и метиловом спиртах в соотношении 1:6:10 объемных частей соответственно. Тонкие края отверстия, прозрачные для электронов, использовали для электронномикроскопических наблюдений. Исследования деформационной микроструктуры производили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 175 кВ. Темнопольные электронномикроскопические изображения получали вырезанием апертурной диафрагмой фрагмента в трех близко расположенных дифракционных кольцах $\{10\bar{1}0\}$, (0002) и $\{10\bar{1}1\}$ на микродифракционной картине. Наблюдаемые на темнопольных негативах ОКР сортировали по размерам для построения гистограмм по их распределению. На одну гистограмму приходилось от 800 до 1300 замеров.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы от образцов титана в исходном состоянии (состояние промышленной поставки) и деформированных прокаткой при температурах ≈ 110 и 293 К до значений истинной деформации $\varepsilon = 1,95$ (относительная деформация 86%). Наряду с характерными для каждого структурного состояния когерентными отражениями кристаллической фазы на дифрактограммах для деформированных образцов наблюдаются также диффузные гало. Таким образом, по результатам рентгенографических исследований можно предположить наличие в образце рентгеноаморфной фазы. Однако необходимо учесть, что ОКР (кристаллиты) с размерами меньшими ≈ 15 нм для рентгеновской дифракции являются неотличимыми от аморфной фазы. С другой стороны, в просвечивающей электронной микроскопии используется более коротковолновое излучение, чем в рентгенографии, поэтому ПЭМ исследования дают возможность отделить истинно аморфную фазу от рентгеноаморфной. Используя тонкие титановые фольги, ПЭМ позволяет производить непосредственное наблюдение ОКР (кристаллитов) без ограничения на их размеры как сверху, так и снизу. Ниже с привлечением методов ПЭМ будет уточнена природа этого структурного компонента в прокатанных образцах. Здесь лишь отметим, что сравнение отношений интегральных интенсивностей, соответствующих рентгеноаморфной и кристаллической фазам для титана, подвергнутого прокатке при ≈ 110 и 293 К, показало на 10% более высокое количество рент-

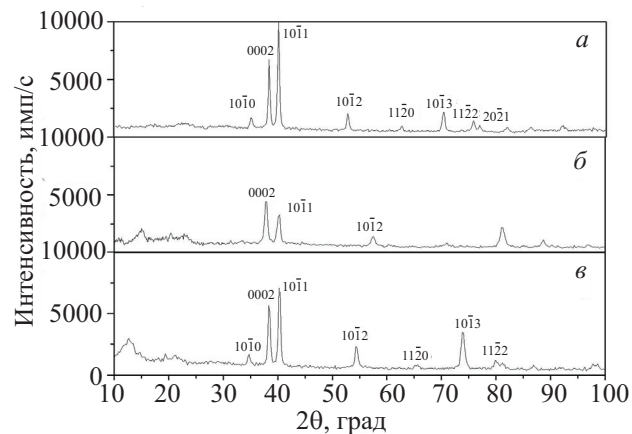


Рис. 1. Дифрактограммы от образцов титана VT1-0 в состоянии поставки (а) и подвергнутого прокатке при $T = 293$ К (б) и $T \approx 110$ К (в) до деформации $\varepsilon = 1,9$. При малых углах отражения наблюдается диффузное гало.

геноаморфной фазы в образце после прокатки при низкой температуре. Для этого же образца наблюдается необычное поведение диффузного рассеяния: на углах до $2\theta \approx 20^\circ$ появляются три диффузных максимума, причем два из них представляют собой узкие колоколообразные распределения интенсивности, напоминающие размытые правильные отражения. Такое поведение характерно для сильно искаженных кристаллов [12]. Полученное мощное диффузное рассеяние может указывать на присутствие в образцах кристаллитов, меньших 15 нм.

Анализ ПЭМ изображений дает информацию о морфологии, размерах и распределении ОКР в сравнительно малых масштабах — в объемах порядка десятков кубических микрон. Для получения интегральной информации требуется большое количество наблюдений как в разных местах образца, так и при разных дифракционных условиях, что создает определенные сложности. Кроме того, ПЭМ имеет весьма ограниченные возможности для исследования внутренних напряжений, изменения параметров решетки и пр. Рентгеновская дифракция, напротив, дает интегральную картину по большим объемам массивных образцов: она позволяет оценивать микронапряжения, определять текстуру и параметры кристаллической решетки, а также их отношение c/a .

В табл. 1 приведены отношения c/a , полученные с использованием методов рентгеновской дифрактометрии. Анализ рентгенограмм показал, что в состоянии поставки образец имеет значения c/a достаточно близкие к табличным [13]. Наблюдаемое различие может быть обусловлено более высоким содержанием примесей в изученном в работе титане технической чистоты. Прокатка при комнатной температуре приводит к увеличению c/a , тогда как после криопробатки наблюдается противоположный эффект: c/a слабо уменьшается или остается практически неизменным по сравнению с

Таблица 1. Влияние температуры прокатки и последующих отжигов на параметры решетки титана

Параметры решетки	Табличные данные [13]	Состояние поставки	Прокатка при 293 К	Прокатка при ≈110 К	Криопрокатка + отжиг при 725 К
<i>a</i> , нм	0,2950	0,296	0,294	0,298	0,294
<i>c</i> , нм	0,4682	0,473	0,478	0,475	0,466
<i>c/a</i>	1,5871	1,597	1,626	1,594	1,588

образцом в состоянии поставки. Различное влияние комнатной и низкой температур деформирования на параметры решетки и отношение *c/a* может быть связано с меньшим уровнем локальных внутренних микронапряжений, которое регистрируется в материале после криопрокатки (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения среднего размера зерна \bar{d} по данным ПЭМ, размеров ОКР *L* по данным рентгеновской дифракции и микродеформации $\Delta\epsilon$ для различных температур отжига и прокатки

Состояние образца	\bar{d} , нм	<i>L</i> , нм.	$\Delta\epsilon \cdot 10^{-5}$
	~500		
Прокатка при 293 К	60*	132,5	9,5
Криодеформация	35-	15,2	1,67
Криодеформация + отжиг 525 К	45	23,3	1,35
Криодеформация + отжиг 725 К	70	30,7	1,39

Примечание: *относится только к микрообъемам локализованного сдвига

Низкотемпературное деформирование вследствие подавленного динамического возврата сопровождается накоплением значительного количества деформационных дефектов. Этому процессу соответствует рост величины энергии, поглощенной металлом при деформировании, так называемой, скрытой энергии деформации. Поэтому более низкие значения микродеформаций $\Delta\epsilon$, наблюдаемые в образцах криопрокатанного титана, на первый взгляд, могут показаться неожиданными. Рассмотрим эту ситуацию более подробно.

Основными структурными компонентами в титане, деформированном при низких температурах, являются равномерно распределенные прямолинейные винтовые дислокации и двойники [6,8,14]. Двойниковые границы являются низкоэнергетичными поверхностями раздела и в общем случае не служат источником дальнедействующих полей внутренних напряжений. В поликристаллическом титане в условиях ограниченного числа систем скольжения двойникование играет важную роль в обеспечении высокого уровня низкотемпературной пластичности. Наиболее часто наблюдаются двойники растяжения $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$ и $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26\rangle$, возникновение которых приводит к удлинению зерна в направлении кристаллографической оси *c*, а также двойники сжатия $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}\bar{3}\rangle$ и $\{11\bar{2}4\}\langle 22\bar{4}3\rangle$,

вызывающие сжатие зерна в направлении оси *c*. При увеличении степени деформации внутри первичных двойников наблюдаются вторичные и третичные двойники. Кроме того, релаксация локальных внутренних напряжений, возникающих при пересечении двойников, на границах зерен и в аккомодационной зоне двойник-матрица также происходит за счет двойникования [6].

Во-вторых, релаксации микронапряжений в криодеформированном материале будут способствовать и процессы отдыха после отогрева до комнатной температуры. Высокая степень искаженности кристаллической решетки, запасенная в результате криопрокатки, при отогреве будет релаксировать за счет увеличения частоты поперечного скольжения винтовых дислокаций (накопленных при низкотемпературной деформации), их взаимодействия и аннигиляции. Известно [15], что в меди усиление процессов, ведущих к уменьшению внутренних напряжений после прокатки при низких температурах, приводит к увеличению скорости рекристаллизации на несколько порядков по сравнению с металлом, деформированным при комнатной температуре. В результате этого медь, деформированная при 77 К, полностью рекристаллизуется при комнатной температуре в течение нескольких дней. Таким образом, более низкие величины микродеформаций $\Delta\epsilon$, регистрируемые в титане после криодеформации и последующего отогрева (хранения) при комнатной температуре, могут быть обусловлены как двойникованием, так и процессами отдыха.

Как и следовало ожидать, активизация с понижением температуры деформационного двойникования вызывает более высокую степень фрагментации материала в результате криопрокатки. Это подтверждается данными о среднем размере ОКР кристаллической фазы (см. табл. 2), полученными как с использованием рентгеновской дифрактометрии, так и электронномикроскопическими исследованиями, а также процентным содержанием рентгеноаморфной фазы. Данные о среднем размере ОКР (кристаллитов) *L*, как и величине средних микродеформаций $\Delta\epsilon$, были получены в результате обработки дифракционных максимумов ($10\bar{1}1$) и ($1\bar{1}03$) по методике указанной выше.

На рис. 2 приведено типичное темнопольное ПЭМ изображение и гистограмма распределения ОКР по размерам от нанокристаллической структуры, сформированной в титане в результате криопрокатки ($\epsilon = 1,95$).

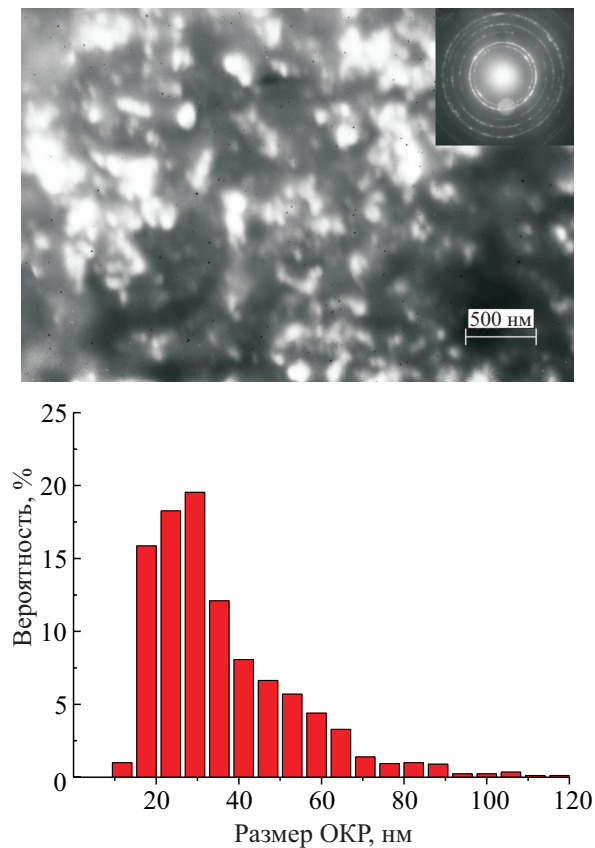


Рис. 2. Темнопольное ПЭМ изображение с микроэлектроннограммой (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) в титане после криодеформации до $\epsilon = 1,95$.

Следует отметить тот факт, что при наклоне образца картина качественно не изменяется — одни ОКР, выходя из отражающего положения, гаснут, а другие становятся ярче. Это указывает на то, что при любом наклоне мы видим «истинные» значения ОКР. Наблюдаемую микроструктуру в целом можно охарактеризовать как обладающую следующими свойствами. Пространственное распределение ОКР гомогенное, т.е. при любых дифракционных условиях съемки ОКР (кристаллиты), находящиеся в отражающем положении, распределены в поле наблюдения достаточно однородно и без больших флуктуаций по плотности. Форма ОКР близка к равноосной. График распределения ОКР (кристаллитов) по размерам сильно несимметричен (рис. 2,б): гистограмма имеет крутой левый край ($d \lesssim 20$ нм) с пиковым значением в окрестности $d \approx 25$ нм, за которым следует сравнительно пологий спад до величин ОКР $d \approx 120$ нм. Преобладание мелких и однородно распределенных в материале ОКР подтверждается также структурой колец на микроэлектроннограмме — кольца практически сплошные, тонкие и симметричные.

В результате деформации прокаткой при комнатной температуре (холодная прокатка) в материале формируется более неоднородное структурное состояние. При этом более высокую степень фрагментации испытывают

исходные зерна, благоприятно ориентированные для двойникования. При холодной прокатке и степени деформации $\epsilon \gtrsim 1,4$ в таких зернах обычно формируется ультрамелкозернистая структура со средним размером ОКР от 250 до 500 нм [11,16]. Аналогичный результат получен и в настоящей работе (см. табл. 2). В противоположность этому, зерна, не склонные к двойникованию, деформируются в основном скольжением, в результате чего образованные субзерна/кристаллиты являются большими, чем образованные при двойниковании. На рис. 3 приведено светлопольное изображение зерна и микроэлектроннограмма титана, прокатанного при 293 К до деформации $\epsilon \approx 1,4$. Отчетливо виден широкий экстинкционный контур, пересекающий все поле наблюдения. Микроэлектроннограмма от этого участка образца состоит из немногочисленных рефлексов, что также свидетельствует о его крупнозернистости. Таким образом, основной причиной неоднородности микроструктуры в титане технической чистоты после холодной прокатки является сосуществование кристаллитов (ОКР) субмикронного размера в сдвойникованных зернах и более крупных ОКР в зернах, которые испытали скольжение.

Еще одной особенностью деформационной структуры титана, прокатанного при 293 К, является соседство участков с ОКР субмикронных и нанометровых размеров. На рис. 4 представлены результаты ПЭМ исследования места на образце, соседнего с приведенным на рис. 3, при аналогичных условиях съемки. Видны кардинальные различия со структурой, показанной на рис. 3. Экстинкционные контуры имеют сложную, запутанную конфигурацию, а на микроэлектроннограмме видны не одиночные яркие рефлексy, а многочисленные мелкие рефлексy, которые образуют полузамкнутые кольца. Экстинкционные контуры на темнопольном изображении (рис. 4,б) распадаются на группы дискретных ОКР, аналогичные тем, что наблюдаются при криопротатке (рис. 2,а). На рис. 5 приведена гисто-

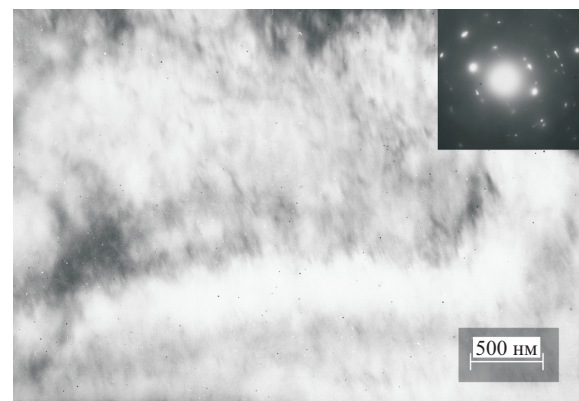


Рис. 3. Светлопольное ПЭМ изображение и микроэлектроннограмма для титана, прокатанного при комнатной температуре ($\epsilon \approx 1,4$).

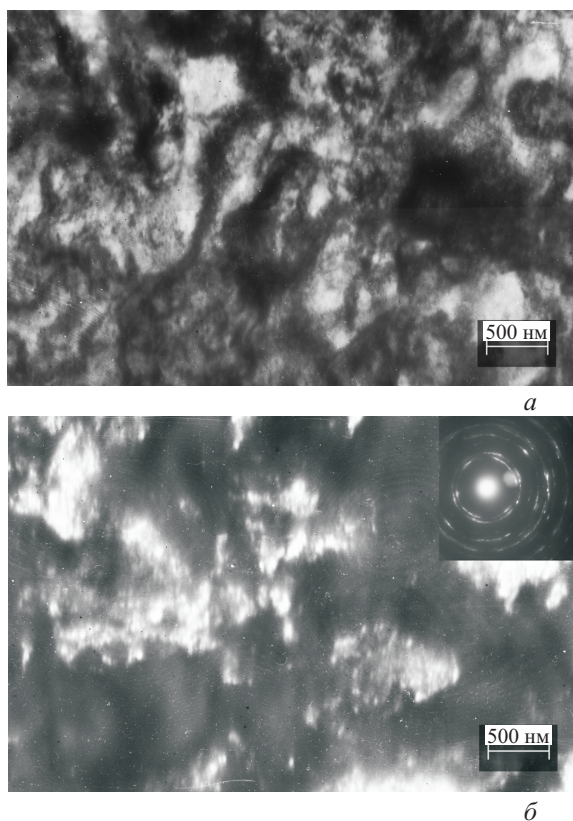


Рис. 4. Светлопольное с микроэлектронграммой (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения титана, прокатанного при комнатной температуре до $\varepsilon \approx 1,4$ (место, соседнее с изображенным на рис. 3).

грамма распределения ОКР по размерам на этом участке. Принципиальным отличием данной гистограммы от гистограмм, относящихся к криопрокатанным образцам, является ее локальность. Таким образом, она не представляет распределение ОКР по размерам в макрообъеме, а характеризует распределение ОКР в пределах конкретного микрообъема образца, с размерами порядка сотни кубических микрон, в котором произошла более интенсивная фрагментация структуры, чем в среднем по образцу. Средний размер зерен (ОКР) в этой зоне составляет $\bar{d} \approx 60$ нм, что близко к ранее наблюдаемым значениям $\bar{d} \approx 70$ нм [17] и $\bar{d} = 80\text{--}100$ нм [18].

В работе [17] образование подобных нанозерен в металлах, деформированных прокаткой при комнатной температуре, связывается с возникновением отдельных микроскопических полос сдвига, которые распределены в матрице случайным образом, что затрудняет их исследование. Микроскопические полосы сдвига постепенно растут и затем объединяются в макроскопические полосы сдвига. Наиболее вероятно, что местами возникновения таких полос сдвига являются отдельные не подверженные двойникованию зерна, в которых деформация происходит скольжением. При больших деформациях на периферии макроскопической

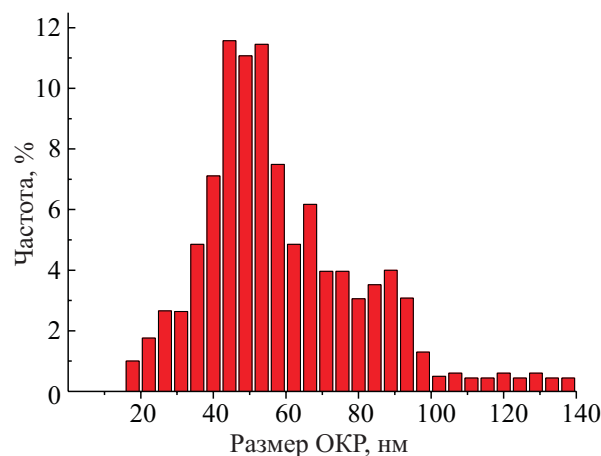


Рис. 5. Гистограмма распределения ОКР по размерам для титана, прокатанного при комнатной температуре.

полосы сдвига формируются зерна (субзерна) микронных и субмикронных размеров, а в центральной зоне — приблизительно равноосные нанозерна. Согласно [17], правдоподобным механизмом измельчения структуры внутри зоны локализованной деформации можно считать механизм, аналогичный наблюдаемому при интенсивных пластических деформациях (ИПД).

По дифрактограммам, приведенным на рис. 1, видно, что понижение температуры прокатки приводит к увеличению числа дифракционных линий (рис. 1,б) по сравнению с комнатной температурой (рис. 1,а). Этот результат можно рассматривать как следствие высокой активности нескольких типов механических двойников, вызывающих разворот соответствующих кристаллографических плоскостей относительно плоскости прокатки. Двойникование оказывает определяющее влияние на формирование структуры/текстуры в титане при низких температурах. Исследование эволюции деформационной текстуры титана технической чистоты, например при холодной прокатке, показало, что ее компоненты, формирующиеся при деформации скольжением, ослабляются двойникованием за счет более разнообразной ориентации фрагментированных зерен [11]. Следовательно, двойникование, генерируя множество различных ориентаций, придает структуре/текстуре рандомизирующий характер. На структурную однородность изученного в настоящей работе нанокристаллического титана указывают также проведенные ранее исследования микротвердости [19].

Сочетание криопробатки с последующим отжигом позволяет изменять величину и дисперсию размеров зерен в нанометровой области [5]. На рис. 6 приведены зависимости интегральной интенсивности дифракционных максимумов в интервале углов $30^\circ < 2\theta < 100^\circ$ и диффузного гало от температуры отжига. На графиках видно, что в результате отжигов поликристаллического

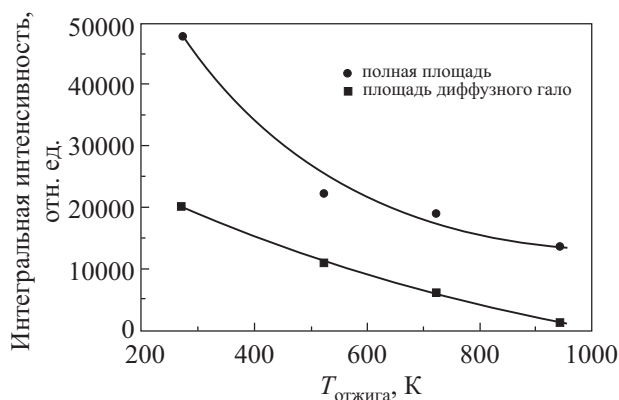


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности дифракционных максимумов и диффузного гало от температуры отжига.

титана, прокатанного при низкой температуре, происходит уменьшение отношения интенсивности диффузного гало к интегральной интенсивности дифракционных максимумов, что свидетельствует об уменьшении количества рентгеноаморфной фазы и росте размеров кристаллитов.

Результаты ПЭМ исследований позволяют сделать вывод, что рентгеноаморфная фаза не является истинно аморфной. Присутствующее на рентгенограммах диффузное гало (рис. 1, б, в) — результат рассеяния рентгеновских лучей на кристаллитах с размером, меньше 15 нм. Это подтверждается корреляцией между температурной зависимостью интенсивности диффузного гало и гистограммами распределения ОКР по размерам [5]. Согласно ПЭМ исследованиям [5], минимальный размер ОКР (кристаллитов) практически одинаков у криодеформированных образцов и образцов, отожженных при 525 и 725 К, и составляет $\bar{d} \approx 10$ нм. Максимальный размер ОКР после криопротатки равен $\bar{d} \approx 120$ нм, после отжига при 525 и 725 К он увеличивается до $\bar{d} \approx 150$ и 200 нм соответственно. При этом левый край гистограмм, сохраняя свое положение, перестает быть столь крутым. По мере роста температуры отжига гистограммы становятся более симметричными, т.е. их центры тяжести (соответствующие среднему размеру ОКР) смещаются в сторону больших ОКР. Вероятнее всего, рост среднего размера ОКР в результате отжига происходит не столько за счет самых мелких ОКР, а благодаря слиянию ОКР несколько большего размера (15–40 нм). Анализ дифрактограмм, полученных от криодеформированных и затем отожженных образцов (рис. 7), показал, что с повышением температуры отжига происходит уменьшение числа отражений и сильное перераспределение интенсивностей, обусловленное выравниванием количества ОКР (кристаллитов) по размерам.

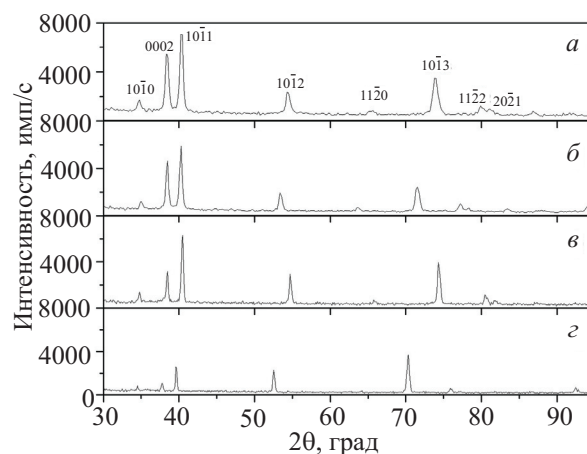


Рис. 7. Дифрактограммы титана ВТ1-0, прокатанного при $T \approx 110$ К (а) и подвергнутого последующим отжигам при T : 523 (б), 723 (в) и 923 (г).

Заключение

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции выполнено исследование структуры объемного нанокристаллического титана технической чистоты, полученной прокаткой при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Показано, что важным моментом в совместном применении методов ПЭМ и рентгеновской дифракции при изучении наноструктурных материалов является их взаимодополняющий характер. С целью выяснения влияния действующих мод деформации (механического двойникования и скольжения) на формирующуюся микроструктуру, такие же исследования были проведены и на образцах титана после холодной прокатки при комнатной температуре.

Установлено, что формирование в титане нанокристаллической структуры со средним размером зерна $\bar{d} \approx 35$ нм при больших пластических деформациях $\varepsilon \geq 1,4$ при низких температурах $T \lesssim 110$ К обусловлено высокой активностью механического двойникования. При этом, двойникование, генерируя в результате фрагментации зерен множество различных ориентаций, приводит к увеличению числа рефлексов на дифрактограммах, обеспечивая структуре/текстуре рандомизирующий характер.

Получены данные о средних размерах ОКР (кристаллитов) L и величинах средних микродеформаций $\Delta\varepsilon$. Предполагается, что более низкие величины микродеформаций $\Delta\varepsilon$ после криопротатки и обусловленное ими изменение параметров решетки связано главным образом с активизирующимися в результате отогрева до комнатной температуры процессами отдыха.

Показано, что присутствующая в наноструктурном титане рентгеноаморфная фаза не является истинно аморфной, а отвечает ОКР с размерами $\lesssim 15$ нм.

Авторы благодарны профессору В.Д. Нацку за полезные замечания при написании статьи.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 годы.

1. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, Академкнига, Москва (2007).
3. Е.Д. Табачникова, А.В. Подольский, В.З. Бенгус, С.Н. Смирнов, В.Д. Нацк, В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Н. Великодный, Н.Ф. Андриевская, Г.Е. Старожилов, Т.М. Тихоновская, *ФНТ* **34**, 1225 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 969 (2008)].
4. Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацк, Л.Н. Паль-Валь, М.А. Тихоновский, А.Н. Великодный, П.А. Хаймович, *ФНТ* **37**, 210 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 169 (2011)].
5. В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко, *ФНТ* **35**, 1160 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 905 (2009)].
6. V.A. Moskalenko, V.I. Startsev, and V.N. Kovaleva, *Cryogenics* **20**, 507 (1980).
7. A.R. Smirnov and V.A. Moskalenko, *Acta Metal. Mater.* **42**, 2603 (1994).
8. V.A. Moskalenko and A.R. Smirnov, *Mater. Sci. Eng.* **A246**, 282 (1998).
9. A.R. Smirnov and V.A. Moskalenko, *Mater. Sci. Eng.* **A327**, 138 (2002).
10. A.A. Salem, S.R. Kalidindi, and R.D. Doherty, *Acta Mater.* **51**, 4225 (2003).
11. N. Bozzolo, N. Dewobroto, H. Wenk, and f. Wagner, *J. Mater Sci* **42**, 2405 (2007).
12. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Физ.-мат. литература, Москва (1967).
13. У. Цвикер, *Титан и его сплавы*, Металлургия, Москва (1979).
14. A.R. Smirnov and V.A. Moskalenko, *In Proc. XIIIth Conference on Applied Crystallography*, Z. Bojarski, T. Bold, and H. Krzton (eds.), Silesian University in Katowice (1988).
15. H.D. Mendelberg, M. Meixner, and K Lücke, *Acta Mater.* **13**, 835 (1965).
16. Y.B. Chun, S.N. Yu, and S.L. Semiatin, *Mater. Sci. Eng.* **A398**, 209 (2005).
17. D.K. Yang, P. Cizek, P.D. Hodgson, and C.E. Wen, *Acta Mater.* **58**, 4536 (2010).
18. D. Terada, S. Inoue, and N. Tsuji, *J. Mater. Sci.* **42**, 1673 (2007).
19. Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, С.В. Лубенец, В.А. Москаленко, *ФНТ* **36**, 809 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 645 (2010)].

Investigation of titanium nanostructure produced by deformation at low temperature

I.S. Braude, N.N. Galtsov, V.A. Moskalenko, and A.R. Smirnov

Bulk titanium with a grain size varied from nanometers up to submicronic values was obtained by cryomechanical treatment and annealing. Transmission electron microscopy and x-ray diffraction investigations of the nanostructure, defining unusual mechanical properties of this new material, were carried out. The results of comparative analysis of the structures formed during deformation at temperatures close to liquid nitrogen and room ones (where twinning and gliding activities are different) show that a more effective grain fragmentation at cryodeformation is determined by the mechanical twinning. At the same time twinning has a randomization effect on structure because of generation of a great quantity of fragments with different orientation. Average coherent-scattering regions (crystallite) size data L and level of average internal microstrains $\Delta\epsilon$ are measured. It was supposed that a relatively low level of microstrains $\Delta\epsilon$ is the result of recovery process during heating to room temperature after cryorolling. It is shown, that the x-ray amorphous phase presented in nanocrystalline titanium is not a true amorphous phase, and it corresponds to coherent scattering regions with sizes less than $d \leq 15$ nm.

PACS: **61.46.-w** Structure of nanoscale materials; 61.72.Mm Grain and twin boundary; **81.07.-b** Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization; **81.40.-z** Treatment of materials and its effects on microstructure, nanostructure, and properties.

Keywords: nanostructure, titanium, twinning, cryomechanical treatment, electron microscopy, x-ray diffraction.